대 한 민 국 특 허 청
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0007079
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 02월 05일
Date of Application FEB 05, 2003

출 원 인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

2003 년 09 월 26 일

특 허 청
COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.05
【국제특허분류】	H01F1
【발명의 명칭】	높은 큐리온도를 갖는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for fabricating Ge-Mn magnetic semiconductors with high Curie temperatures
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	이종일
【대리인코드】	9-1998-000471-4
【포괄위임등록번호】	1999-016276-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임상호
【성명의 영문표기】	LIM,Sang Ho
【주민등록번호】	591222-1806113
【우편번호】	139-230
【주소】	서울특별시 노원구 하계동 288번지 하계2차 현대아파트 208-1003
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송상훈
【성명의 영문표기】	SONG,Sang Hoon
【주민등록번호】	730303-1042012
【우편번호】	150-093
【주소】	서울특별시 영등포구 문래동3가 LG 빌리지 118동 1204호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
이종일 (인)

【수수료】

【기본출원료】	18 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	2 항	173,000 원
【합계】	202,000 원	
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】	101,000 원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 높은 큐리온도를 가지는 Ge-Mn계 비정질 자성반도체에 관한 것이다. 가장 대표적인 자성반도체로는 II-VI와 III-V 계 결정이 있으며, 아주 최근에는 IV 족인 Ge 계 결정상 자성반도체에 대한 결과가 보고되었다. 이러한 자성반도체들은 큐리온도가 최고 약 116K 정도로 매우 낮아 실용화에 큰 장애가 되고 있다. 큐리온도가 낮은 원인은 아직까지 확실히 밝혀지지 않고 있으나, 결정상에 고용되는 자성금속(주로 3d 천이금속들)의 함량이 아주 낮기 때문으로 인식되고 있다.

본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위하여 열 증착 기술을 사용하여 Ge-Mn 합금을 비정질 상태로 제조하였다. 석출물의 형성 없이 많은 함량의 Mn이 Ge에 고용되었으며, 이러한 결과로서 250 K의 비교적 높은 큐리온도가 달성되었다.

따라서, 본 발명은 차세대 전자소자로 주목받고 있는 스핀전자소자의 핵심재료로 활용될 것으로 기대된다. 즉, 자성반도체는 자기적으로는 강자성이면서 전기적으로는 반도체의 성질을 동시에 갖는 물질인데, 스핀전자소자에서 전자의 스핀을 분극시키는 재료로서 활용이 기대된다.

【대표도】

도 12

【색인어】

자성반도체, 큐리온도, 비정질 Ge-Mn 합금, 스핀 전자소자

【명세서】

【발명의 명칭】

높은 큐리온도를 갖는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법{Method for fabricating Ge-Mn magnetic semiconductors with high Curie temperatures}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 제조된 여러 가지 Mn 함량을 가진 Ge-Mn 합금 박막의 X-선 회절 패턴에 대한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금박막에서 비저항이 Mn 함량에 따라 변화하는 거동을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금박막의 전기적 특성을 판별하기 위한 비저항의 온도의존성을 나타낸 그래프이다.

도 4 내지 도 11은 본 발명에 따라 제조된 여러 가지 Mn 함량을 가진 Ge-Mn 합금박막에 대하여 자화가 온도에 따라 변화하는 거동을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금박막에서 큐리온도가 Mn 함량에 따라 변화하는 거동을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금박막의 저온(5K) 자기이력 곡선을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 IV족 반도체인 Ge에 3d 천이금속인 Mn을 첨가한 Ge-Mn 자성반도체 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 미세구조를 비정질화하고 Mn 함량을 다량 고용시킴으로써 큐리 온도를 크게 증가시킬 수 있는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법에 관한 것이다.

<8> 무어(Moore)의 법칙으로 잘 알려진 바와 같이 반도체 집적회로로 대표되는 전자소자는 과거 수십년간 비약적이면서도 지속적인 발전을 거듭하였다. 이러한 결과로서 전자소자 기술은 점점 기술적 한계에 도달하고 있다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위한 기술들이 많이 검토되고 있는데, 스핀전자소자 기술은 이러한 차세대 기술의 하나이며, 현재 상당한 주목을 받고 있다.

<9> 스핀전자소자 기술의 핵심은 전자가 가지는 고전역학적 성질인 전하와 양자역학적 성질인 스핀을 동시에 활용하는 것이다. 현재의 전자소자 기술은 전자의 고전역학적 성질인 전하만을 활용한다. 따라서 스핀전자소자를 제작하기 위해서는 반도체내에서 전자의 전하를 제어하는 기술에 추가하여 전자의 스핀을 제어하는 기술이 필요하다.

<10> 전자의 스핀제어 기술로는 스핀의 주입, 이동 및 감지를 들 수 있다. 이 중에서도 스핀 주입 기술이 특히 중요하다. 왜냐하면 반도체 내에서 스핀의 코히어런스(coherence) 길이가 수백 ㎛ 정도로 매우 크며, 또한 스핀을 전기적 또는 광학적으로 감지하는 기술이 비교적 잘 확보되어 있기 때문이다.

<11> 반도체에 스핀을 주입하기 위하여 가장 먼저 제안된 것이 강자성 금속을 이용하는 것이다. 구체적으로 강자성 금속/반도체 하이브리드 구조를 이용하는 것이다. 이러한 하이브리드 구조에서 전자가 강자성 금속을 통과하는 동안 스핀의 분극이 일어나며, 이렇게 분극된 스핀이 반도체로 주입되는 것이다.

<12> 강자성 금속으로는 철, 코발트, 니켈 등의 천이금속 원소들과 이들의 합금을 들 수 있는데, 이러한 천이금속들과 그 합금의 스핀 분극율은 50 % 내외이다. 스핀 주입을 위한 하이브리드 구조는 비교적 간단하며, 또한 강자성 천이금속의 큐리온도가 대부분 상온보다 훨씬 높기 때문에 스핀전자소자의 실용화 측면에서도 큰 이점이 있는 것으로 인식되었다.

<13> 그러나 예상과는 달리 강자성 금속/반도체로 된 하이브리드 구조에서 현재까지 기대에 훨씬 못 미치는 스핀주입 효율이 얻어졌다. 이러한 결과들이 초기에는 공정적인 문제 예를 들면, 계면성질을 적절하게 제어하지 못한 것에 기인하는 것으로 이해되었으나, 최근에는 보다 근본적인 현상 예를 들면, 금속과 반도체 사이의 에너지 밴드 구조의 부조화(mismatch)에 기인하는 것으로 이해되고 있다.

<14> 자성반도체는 이러한 문제를 해결하기 위한 하나의 방안이다. 구체적으로, 강자성 금속/반도체 하이브리드 구조에서 강자성 금속 대신에 자성 반도체를 사용하는 것이다. 현재 2가지 종류의 자성반도체가 활발하게 연구되고 있는데, 하나는 Ⅱ-Ⅵ족 자성반도체이며, 다른 하나는 Ⅲ-Ⅴ족 자성반도체이다.

<15> Ⅱ-Ⅵ 족 자성반도체는 스핀분극 효율이 거의 100 %에 육박하여 스핀 주입 특성이 매우 좋으나 큐리온도가 매우 낮아 액체 헬륨 온도 이하에서만 이러한 특성이 얻어지거나 매우 큰 자기장을 외부에서 인가하는 경우에만 이러한 우수한 특성이 얻어지는 단점을 가지고 있다. 반면에 최근 개발된 Ⅲ-Ⅴ족 반도체는 Ⅱ-Ⅵ에 비하여 큐리온도가 월등히 높지만 대부분 상온보

다 낮아 실용화에 걸림돌이 되고 있다. 따라서 자성반도체 연구에 있어 가장 중요한 이슈들 중의 하나가 자성반도체의 큐리온도를 높이는 것이다.

<16> 최근까지 자성반도체 연구는 상기에서 언급한 II-VI 족 및 III-V 족 반도체에 주로 한정되었으나, 현재 그 범위가 크게 확대되고 있다. 가장 대표적인 것이 IV족 반도체이며, 이 중에서도 Ge을 기반으로 한 반도체가 많은 관심을 끌고 있다. III-V족 자성반도체와 유사하게 Ge에 3d 천이금속을 첨가함으로써 강자성을 부여하고자 하였는데, 가장 대표적인 천이금속이 Mn이다.

<17> 그러나 Ge에 Mn의 고용도가 매우 낮기 때문에 다량의 Mn을 고용하는 것이 매우 어려우며 따라서 큐리온도를 높이는데 장애가 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Y. D. Park 등은 저온 MBE 방법을 사용하였다. 이러한 방법을 통하여 Ge에 3.5 원자%의 Mn을 고용하는 것이 가능함을 보인 바가 있다[Y.D.Park *et al.*, "A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}", Science 295, pp.651-654 (2002)]. 이 때, 고용된 Mn 함량이 충분하지 못하여 큐리온도는 상온보다 훨씬 낮은 116 K 정도를 갖게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 따라서, 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서 본 발명의 목적은 Ge에 다량의 Mn을 고용시킴으로써 큐리온도가 높은 강자성 반도체를 제조하는데 있다.

<19> 본 발명에서는 미세구조를 비정질화하였다. 즉, 열증착 방법을 사용하여 다량의 Mn이 함유된 비정질 Ge-Mn 합금 박막을 제조하였다. 이렇게 Mn이 다량 함유된 비정질 Ge-Mn 박막에서 종래보다 훨씬 높은 큐리온도가 달성되었다. 이는 큐리온도 증가에 추가하여 포화자화 또한 종래보다 크게 높일 수 있다.

<20> 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 기술적 사상으로써 본 발명에 따르면, 높은 큐리온도를 갖는 Ge-Mn계 자성반도체의 제조방법에 있어서, Ge 반도체와 Mn 자성금속의 열역학적 성질을 반영하여 Ge-Mn 합금을 설계하는 단계; 및 동시 열증착(co-thermal evaporation)법을 사용하여 Ge 반도체와 Mn 자성금속에 각기 다른 열에너지를 가해주고, 동시에 증착시켜 Ge-Mn 합금 박막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법을 제공한다.

<21> 이 때, 상기 Ge-Mn 합금 박막은 단일상(single phase)을 유지하면서 높은 함량(0 ~ 48 원자%)의 자성금속을 포함하기 위해 합금의 미세구조를 비정질화 시키는 것을 특징으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<22> 이하, 본 발명의 실시 예에 대한 구성 및 그 작용을 첨부한 도면을 참조하면서 상세히 설명하기로 한다.

<23> < 본 발명의 실시예 >

<24> 본 발명의 실시예에 따라 높은 큐리온도를 갖는 Ge-Mn 자성반도체를 제조할 때 사용된 장치는 동시 열증착 장치로서 동시에 두 군데 열원(thermal source)에서 시료를 기화시키는 방식이다. 구체적으로 두 전극 사이에 보트를 연결하고 전기 에너지를 가해주어 보트의 전기저항에 의해 발생하는 열로써 보트에 담긴 시료를 증발(evaporation) 혹은 승화(sublimation)시키는 방식이다. 열이 가해질 때 발생하는 메카니즘이 증발 인지 승화인지는 보트에 담긴 시료의 종류에 따라 각기 다르게 나타나는데, 본 발명에서 시료로 사용된 Ge, Mn의 경우, Ge은 주 메카니즘이 증발이고, Mn은 승화에 해당된다.

<25> 이 때, 보트는 두께가 0.3 ㎜인 텅스텐 판으로 만들어진 것으로, 전체의 길이와 넓이는 각각 100 ㎜ 및 10 ㎜이고, 실제 시료가 담겨질 부분의 길이와 깊이는 각각 50 ㎜ 및 2 ㎜이다. 두 개의 보트에 각각 Ge 시료와 Mn 시료를 담아 각 보트에 전기 에너지를 가하였는데, 두 보트 사이의 거리는 65 ㎜로 유지하였다. 다양한 조성의 Ge-Mn 합금박막을 제조하기 위하여 각각의 시료가 담긴 텅스텐 보트에 각기 다른 크기의 전력을 조금씩 변화시키며 인가하였다. 기판은 Si(100), p-type 웨이퍼를 사용하였고, 기판과 보트와의 거리는 180 ㎜로 유지하였다. 진공조 내의 진공도는 2 $\times 10^{-6}$ Torr 이하로 하였고 박막의 두께는 0.1 ㎛ ~ 1 ㎛로 제조하였다.

<26> 상기에서와 같이 본 발명에서는 동시 열증착(co-thermal evaporation)방법을 사용하여 비정질 $Ge_{100-x}Mn_x$ 합금 박막을 제조하였다. 여기서 x는 Ge-Mn 이원계 합금에서 Mn의 함량을 원자%로 나타낸 것이다. 본 발명에서 조사한 조성 범위는 $0 \leq x \leq 48$이다. 박막의 미세 구조는 x-선 회절 실험을 통하여 조사하였다. 이러한 실험에서 뚜렷한 결정상 회절 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 본 발명의 Ge-Mn 합금박막은 비정질 구조를 갖게 된다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 Ge-Mn 합금 박막은 비정질 단일상으로 구성된다.

<27> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 Ge-Mn 합금 박막의 X-선 회절 실험 결과를 보여준다. 도 1에서 33도와 69도 부근의 회절 피크는 기판으로 사용된 Si에 관한 것이다.

<28> 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금 박막의 비저항은 4단자법을 사용하여 측정하였다. 도 2에서는 상온에서 측정된 비저항이 Mn 함량에 따라 변화하는 결과를 나타내었다. Mn이 첨가되지 않은 비정질 Ge의 비저항은 135 mΩcm이며, Mn 함량이 증가함에 따라 감소하여 Mn 함량 45 원자%에서 0.478 mΩcm의 값을 보인다. 높은 Mn 함량의 경우, 즉 Mn 함량 30 원자% 이상의 박막들은 모두 1 mΩcm이하의 비저항을 나타내고 Mn 함량 변화에 따른 비저항의 변화도 매우 미미하게 나타남을 알 수 있다. 이러한 비저항의 거동은 비정질 금속의 경우에서도 나타날 수

있으므로 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금박막의 전기적 특성을 좀 더 정확히 판별하기 위하여 비저항의 온도의존성을 조사하였다.

<29> 도 3에서 그 결과를 나타내었는데, 비저항은 온도가 증가함에 따라 감소하는 거동을 보인다. 도 2에 나타낸 상온 비저항의 값과 도 3에 나타낸 비저항의 온도 의존성에 대한 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금 박막은 전기적으로 반도체임을 알 수 있다.

<30> 본 발명에 따라 제조된 비정질 Ge-Mn 합금 박막의 큐리온도를 조사하기 위하여 SQUID를 사용하여 자화의 온도의존성을 측정하였다. 도 4 내지 도 11에는 여러 가지 Mn 함량에 대한 자화의 온도 의존성에 대한 결과를 나타낸다. 그 결과는 자기장을 1.5T로 일정하게 인가한 상태에서 측정하였으며, 자화의 온도 의존성에 대한 결과로부터 큐리온도를 결정하였다. 즉, 측정하여 얻은 자화-온도 곡선을 자화-온도$^{-1}$ 곡선으로 변환시킨 뒤, 온도$^{-1}$의 변화에 대한 자화 값의 변화가 직선거동에서 벗어나기 시작하는 온도를 큐리온도로 결정하였다.

<31> 도 12에서는 이러한 방법을 통하여 측정된 큐리온도가 Mn 함량에 따라 변화하는 결과를 나타내었다.

<32> 도 13에서는 비정질 $Ge_{67}Mn_{33}$ 합금 박막에 대하여 5K에서의 자기 이력 곡선을 보여준다. 최대 50 kOe의 인가자기장에서도 자화의 포화가 일어나지 않았는데, 최대 인가 자기장에서 얻어진 포화자화는 155 emu/cc정도로, 이 값은 Ge-Mn 합금 박막에 있어서 기존에 발표된 최대 포화자화 30 emu/cc[Y.D.Park *et al.*, "A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}", Science 295, pp.651-654 (2002)]에 비해 약 5배 이상 높은 값이다. 또한 보자력은 2000 Oe 정도이다.

【발명의 효과】

<33> 이상에서와 같이 본 발명에 따르면, 기존에 발표된 자성반도체에 대한 연구결과들은 대부분 소량(10 원자% 미만)의 자성원소가 고용된 재료에 대한 것이었기 때문에 자성원소가 많이 포함된 상태에서의 재료특성에 대해서는 알려진 바가 거의 없다.

<34> 그러나, 본 발명에 따르면 상술한 바와 같이 높은 Mn 함량의 자성 반도체를 단일상으로 유지하며 Ge-Mn 자성반도체를 제조할 수 있다. 이는 비정질만의 고유한 성질을 이용한 새로운 시도로서 차세대 전자소자로 주목받고 있는 스핀전자 소자의 핵심재료로 활용될 것으로 기대된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

높은 큐리온도를 갖는 Ge-Mn계 자성반도체의 제조방법에 있어서,

Ge 반도체와 Mn 자성금속의 열역학적 성질을 반영하여 Ge-Mn 합금을 설계하는 단계; 및

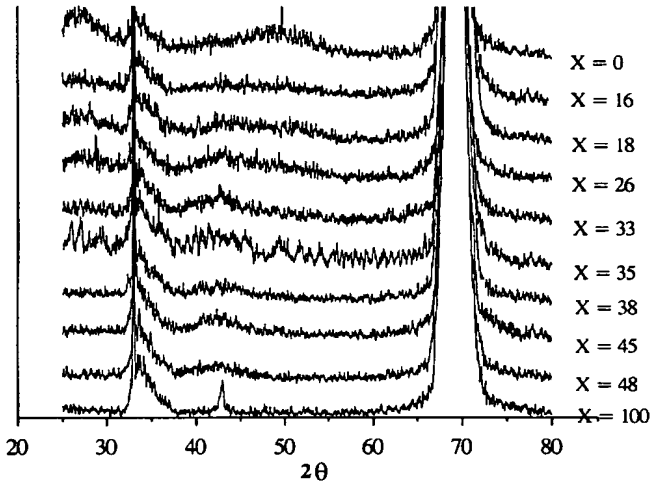
동시 열증착(co-thermal evaporation)법을 사용하여 Ge 반도체와 Mn 자성금속에 각기 다른 열에너지를 가해주고, 동시에 증착시켜 Ge-Mn 합금 박막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법.

【청구항 2】

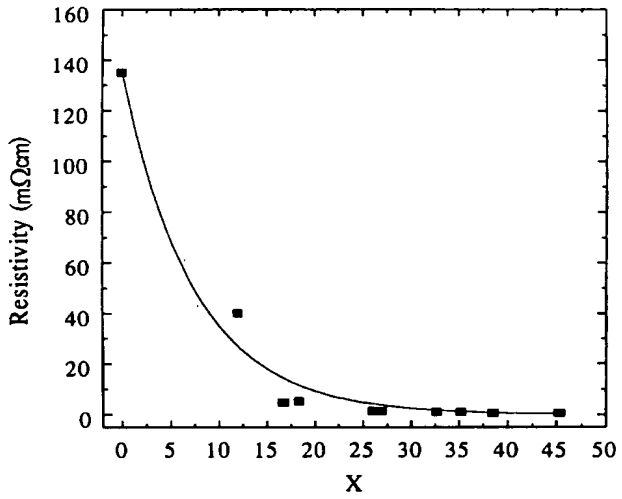
청구항 1에 있어서, 상기 Ge-Mn 합금 박막은 단일상(single phase)을 유지하면서 높은 함량(0 ~48 원자%)의 자성금속을 포함하기 위해 합금의 미세구조를 비정질화 시키는 것을 특징으로 하는 Ge-Mn 자성반도체 제조방법.

【도면】

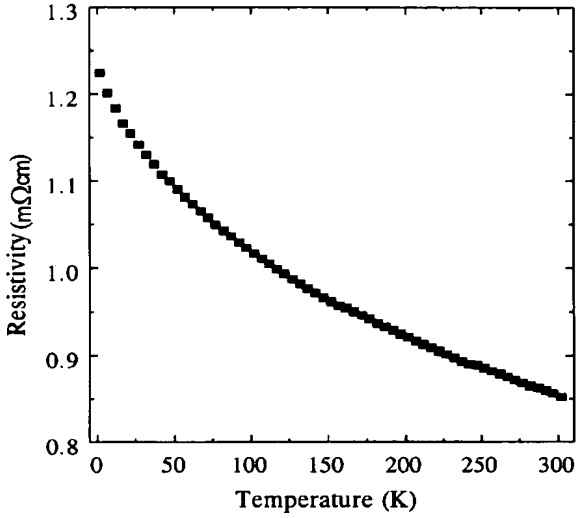
【도 1】


X = 0
X = 16
X = 18
X = 26
X = 33
X = 35
X = 38
X = 45
X = 48
X = 100
20
30
40
50
60
70
80
2θ

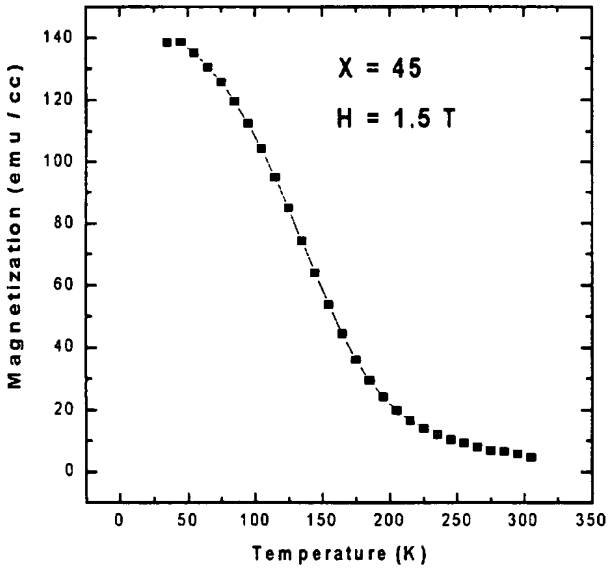
【도 2】


Resistivity (mΩcm)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
X

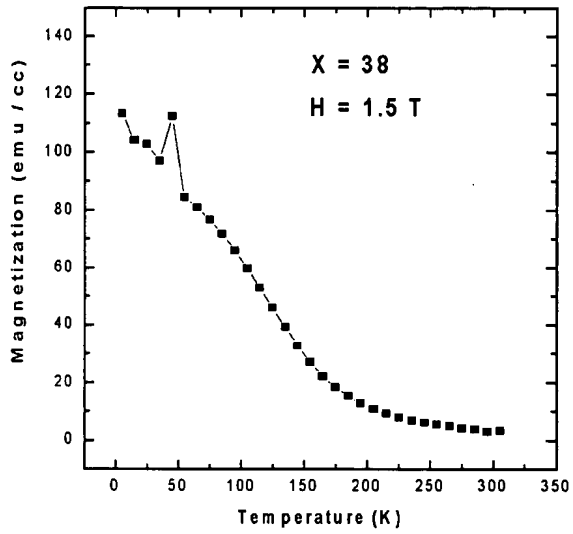
【도 3】


Resistivity (mΩcm)
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)

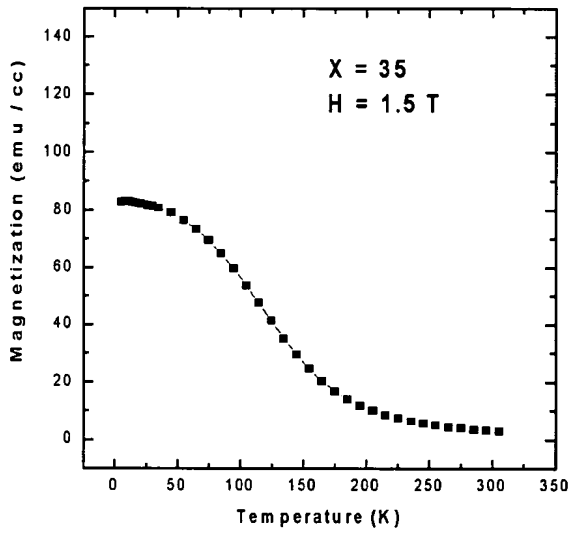
【도 4】


X = 45
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
Temperature (K)

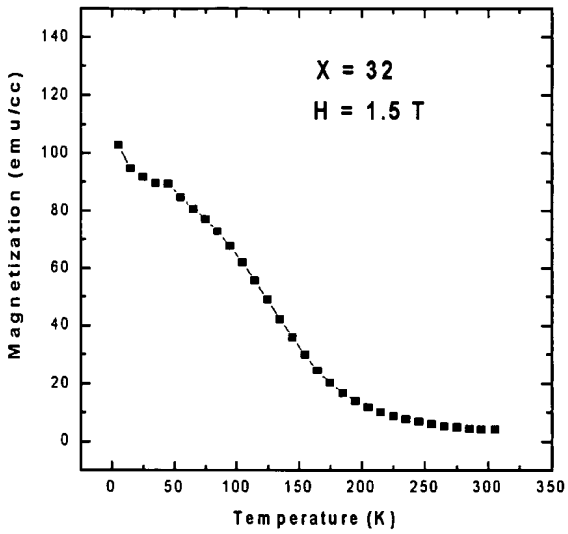
【도 5】


X = 38
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

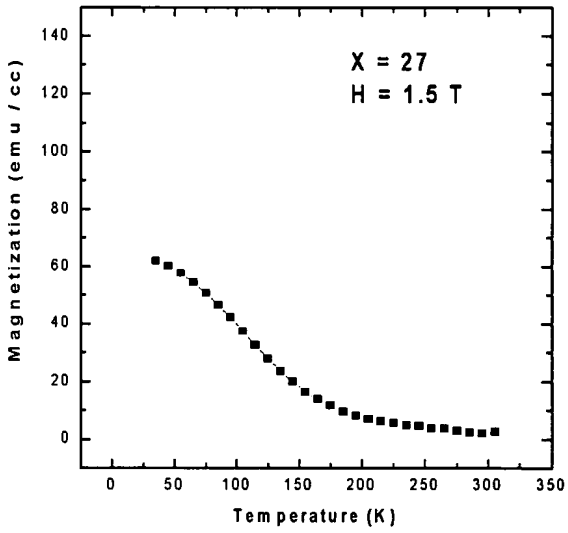
【도 6】


X = 35
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

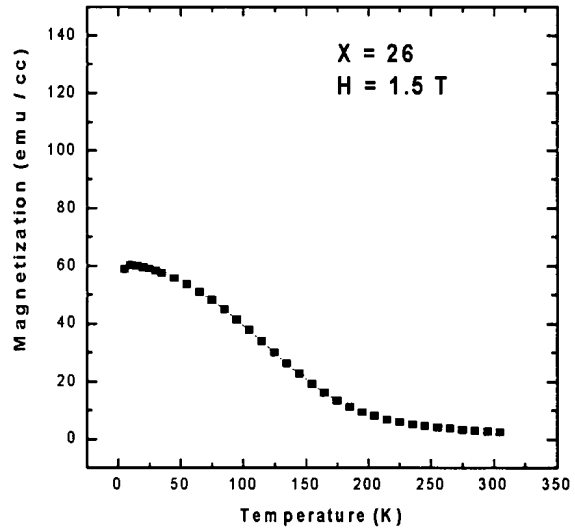
【도 7】


X = 32
H = 1.5 T
Magnetization (emu/cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

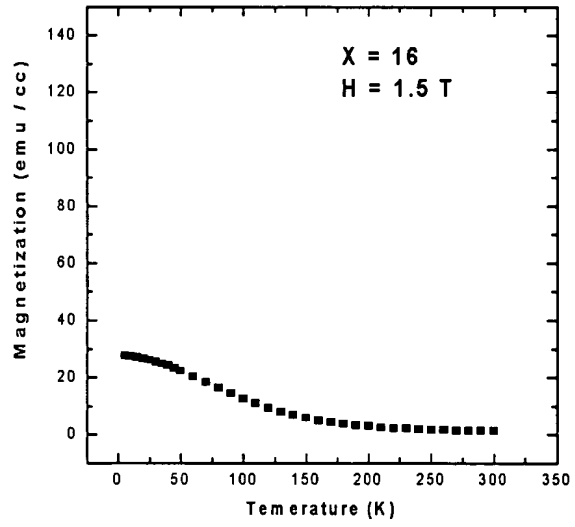
【도 8】


X = 27
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

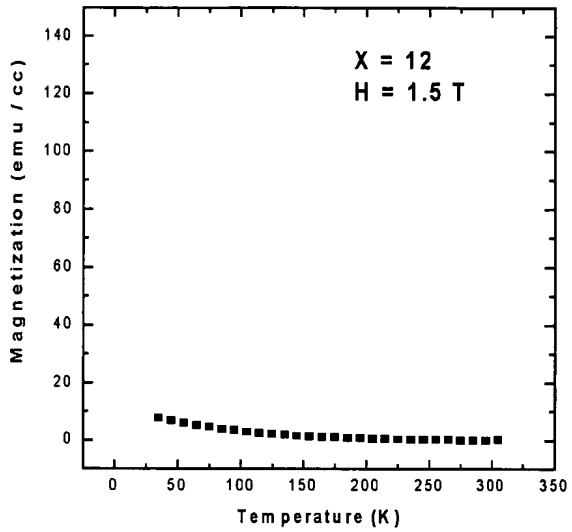
【도 9】


X = 26
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

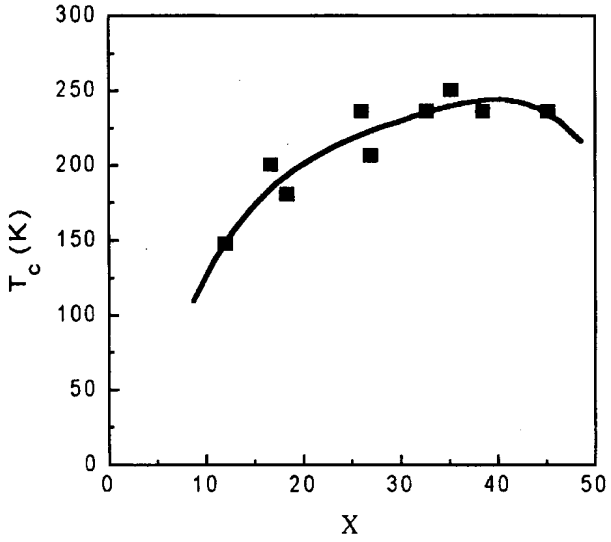
【도 10】


X = 16
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temerature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

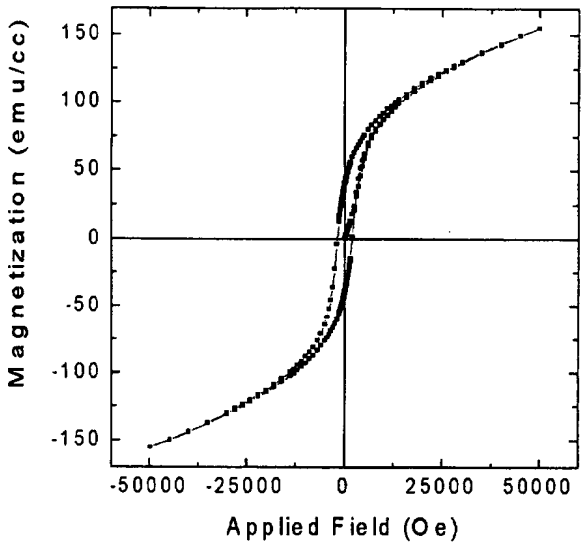
【도 11】


X = 12
H = 1.5 T
Magnetization (emu / cc)
Temperature (K)
0
20
40
60
80
100
120
140
0
50
100
150
200
250
300
350

【도 12】


T_c (K)
X
0
50
100
150
200
250
300
0
10
20
30
40
50

【도 13】


Magnetization (emu/cc)
150
100
50
0
-50
-100
-150
-50000
-25000
0
25000
50000
Applied Field (Oe)